





**Polyoxymethylene fibrids, a process for their production and their use**

**Patent number:** DE2947490  
**Publication date:** 1981-06-04  
**Inventor:** CHERDRON HARALD PROF DR [DE]; GORDON WOLFGANG DR [DE]; KLOOS FRIEDRICH DR [DE]  
**Applicant:** HOECHST AG [DE]  
**Classification:**  
- **international:** D01F6/66; D21H5/20  
- **european:** C08G2/22; D01D5/11; D01F6/66; D21H5/20  
**Application number:** DE19792947490 19791124  
**Priority number(s):** DE19792947490 19791124

**Also published as:**

 EP0029572 (A1)  
 US4493751 (A1)  
 JP56134212 (A)  
 EP0029572 (B1)

Abstract not available for DE2947490

Abstract of corresponding document: **US4493751**

The invention relates to polyoxymethylene fibrids with a reduced specific viscosity of 0.4 to 2.0 dl/g, a specific surface area of 50 to 200 m<sup>2</sup>/g and a freeness of 30 DEG to 80 DEG SR. The fibrids are produced by flash-evaporation of a superheated solution of the polymer, a mixture of 50-95% by weight of a lower alcohol with 1-4 C atoms and 5-50% by weight of water being used as the solvent and are suitable for the production of paper.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



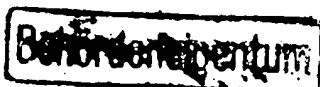
DEUTSCHES  
PATENTAMT

17 Offenlegungsschrift  
11 DE 29 47 490 A 1

51 Int. Cl. 3:  
D 01 F 6/86  
D 21 H 5/20

21 Aktenzeichen:  
22 Anmeldetag:  
43 Offenlegungstag:

P 29 47 490.6  
24. 11. 79  
4. 8. 81



71 Anmelder:  
Hoechst AG, 6000 Frankfurt, DE

72 Erfinder:  
Cherdron, Prof. Dr., Harald, 6201 Naurod, DE; Gordon,  
Wolfgang, Dr., 6238 Hofheim, DE; Kloos, Friedrich, Dr.,  
6500 Mainz, DE

DE 29 47 490 A 1

54 Polyoxy-methylen-fibrile und Verfahren zu ihrer Herstellung

DE 29 47 490 A 1

PATENTANSPRÜCHE

1. Polyoxymethylenfibride mit einer reduzierten spezifischen Viskosität von 0,4 und 2,0 dl/g<sup>-1</sup>, einer spezifischen Oberfläche von 50 bis 200 m<sup>2</sup>/g und einem Mahlgrad von 30 bis 80°SR.
- 5 2. Polyoxymethylenfibride nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die spezifische Oberfläche 70 bis 110 m<sup>2</sup>/g beträgt.
- 10 3. Polyoxymethylenfibride nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mahlgrad zwischen 40 und 70°SR liegt.
- 15 4. Verfahren zur Herstellung von Polyoxymethylenfibriden durch Flash-Verdampfung einer überhitzten Lösung des Polymeren durch eine Düse in eine Zone niedrigen Druckes, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel eine Mischung von 50 - 95 Gew.-% eines niederen Alkohols mit 1 - 4 C-Atomen und 5 - 50 Gew.-% Wasser  
20 verwendet wird.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkohol Methanol oder Isopropanol zum Einsatz kommt.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel eine Mischung von 55 - 90 Gew.-% eines niederen Alkohols und 10 - 45 Gew.-% Wasser benutzt wird.
7. Verwendung der Polyoxymethylenfibride, gemäß Anspruch 1 bis 3, ggf. in Abmischung mit anderen Faserstoffen, zur Herstellung von Papier.

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

Polyoxymethylenfibride und Verfahren zu ihrer Herstellung

Unter Fibriden versteht man in Längsrichtung orientierte Fäserchen mit zellstoffähnlicher Struktur, d.h. mit endlicher, aber uneinheitlicher Länge, unregelmäßiger Dicke, zerklüfteter Oberfläche und hohem Verzweigungsgrad. Durch ihre Struktur sind sie u.a. gut für die Papierherstellung geeignet.

Die Herstellung solcher Fibride wird z.B. in der DE-PS 1.290.040 beschrieben. Danach werden zunächst Plexusfäden hergestellt, diese dann in Stapellängen zerschnitten, die Stapelfaserteilchen in einer Flüssigkeit suspendiert und die in Suspension befindlichen Teilchen in an sich bekannter Weise zerfasert. Als Plexusfaden wird hier ein fadenartiges Erzeugnis aus einem kristallinen Kunststoff mit einem von tunnelartigen Kanälen und Hohlräumen praktisch freien dreidimensionalen Netzwerk aus vielen molekular orientierten film- bzw. bandartigen Fibriden von weniger als 2µ Dicke bezeichnet, die sich der Länge nach in regellosen Abständen miteinander vereinigen und voneinander trennen und vorzugsweise in Richtung der Längsachse orientiert sind.

Diese Plexusfäden und deren Herstellung sind in der belgischen Patentschrift 568.524 näher beschrieben. Zur Herstellung der Plexusfäden wird dabei eine unter ihrem autogenen oder höherem Druck stehende Lösung eines synthetischen Polymeren bei einer oberhalb des bei normalem Druck gemessenen Siedepunkt des Lösungsmittels liegenden Temperatur durch eine Öffnung in einen unter niedrigerem Druck stehenden Raum ausgepreßt. Man bezeichnet diese Herstellung von Plexusfäden auch als Flash-Spinnen oder Entspannungs-Spinnen.

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

- 2-3

Auch aus Polyoxymethylen kann man auf diesem Weg Plexusfäden herstellen und dann zu Fibriden zerfasern.

Als Lösungsmittel zur Herstellung der Plexusfäden werden in der BE-PS 568 524 aprotische Lösungsmittel und zwar Methylenchlorid, Äthylchlorid, Acetonitril und Methyläthylketon verwendet. Wie Versuche gezeigt haben, entstehen selbst bei äußerst niedrigen Polymerkonzentrationen z.B. von 1 Gew.-% im Methyläthylketon keine Fibride, sondern ausschließlich Plexusfäden.

Da Plexusfäden zur Papierherstellung ungeeignet sind, müssen sie nach der besagten DE-PS 1.290.040 in einem zweiten Verfahrensschritt zu Fibriden verarbeitet werden, wodurch das Verfahren aufwendig wird. Die so erhaltenen Polyoxymethylenfibride besitzen insbesondere eine relativ geringe spezifische Oberfläche sowie einen geringen Mahlgrad und die daraus hergestellten Papiere weisen relativ geringe Festigkeiten auf.

Bei der Fällung von Polyoxymethylen aus seinen Lösungen durch Unterkühlen der Lösung oder durch Austragen in Fällungsmittel werden ebenfalls fasrige Produkte erhalten (vgl. DE-AS 1.241.116). Daraus können jedoch keine Papiere mit befriedigenden Eigenschaften hergestellt werden, da diese Fasern sehr kurz und dick sind und durch zweidimensionale folienartige Gebilde stark verunreinigt sind.

Aus der japanischen Patentanmeldung 71 41 110 ist es schließlich auch bekannt, daß man durch Ausrühren einer unterkühlten Polyoxymethylenlösung Fasern erhält. Dieses Verfahren ist aber zu langwierig und auch wegen seiner niedrigen Ausbeute für ein technisches Verfahren nicht geeignet.

Die Aufgabe vorliegender Erfindung bestand nun darin, Polyoxymethylen-Fibride und ein Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik und insbesondere vorstehend genannte

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

Nachteile nicht oder zumindestens weitgehend nicht besitzen.

5 Gegenstand der Erfindung sind daher Polyoxymethylen-  
Fibride mit einer reduzierten spezifischen Viskosität  
von 0,4 und 2,0 dl x g<sup>-1</sup>, vorzugsweise 0,6 bis 1,20  
dl x g<sup>-1</sup> (gemessen in Butyrolacton, das 2 Gew.-%  
Diphenylamin enthält, bei 140°C in einer Konzentration  
10 von 0,5 g/100 ml), einer spezifischen Oberfläche  
(nach BET mit Argon) von 50 bis 200 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise  
70 bis 110 m<sup>2</sup>/g und einem Mahlgrad nach Schopper-  
Riegler) von 30-80° SR, vorzugsweise 40 bis 70° SR.

15 Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Ver-  
fahren zur Herstellung von Polyoxymethylen-Fibriden  
durch Flash-Verdampfung einer überhitzten Lösung des  
Polymeren durch eine Düse in eine Zone niedrigen  
Druckes, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel  
eine Mischung von 50-95 Gew.-% eines niederen Alkohols  
20 mit 1 - 4 C-Atomen und 5 - 50 Gew.-% Wasser verwendet  
wird.

Als Material zur Herstellung der erfindungsgemäßen  
Fibriden eignen sich die bekannten Polyoxymethylene.  
25 Darunter seien Homopolymerisate des Formaldehyds oder  
eines cyclischen Oligomeren des Formaldehyds, z.B.  
Trioxan verstanden, deren Hydroxylendgruppen in be-  
kannter Weise chemisch, z.B. durch Verätherung oder  
Veresterung gegen Abbau stabilisiert sind.

30 Weiterhin umfaßt der Begriff Polyoxymethylene erfindungs-  
gemäß auch Copolymere des Formaldehyds oder eines  
cyclischen Oligomeren des Formaldehyds, vorzugsweise  
Trioxan, wobei die Copolymeren neben Oxymethylenein-  
35 heiten in der Hauptvalenzkette Oxyalkyleneinheiten mit  
mindestens zwei, bevorzugt zwei bis acht und speziell  
zwei bis vier benachbarten Kohlenstoffatomen aufweisen  
und primäre Alkoholendgruppen besitzen. Der Comonomeren-

130023/0170

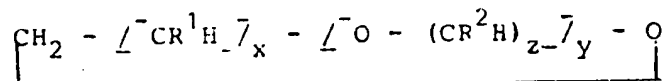
ORIGINAL INSPECTED

- 4-5.

anteil in den Copolymeren beträgt zweckmäßigerweise 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,7 - 5 Gew.-%.

- 5 Als Verbindungen, die für die Copolymerisation mit Formaldehyd oder cyclischen Oligomeren des Formaldehyds, vorzugsweise Trioxan, geeignet sind, werden vor allem cyclische Äther, vorzugsweise mit 3, 4 oder 5 Ringgliedern und/oder vom Trioxan verschiedene cyclische  
10 Acetale, vorzugsweise Formale mit 5 bis 11, vorzugsweise 5, 6 oder 7 Ringgliedern und/oder lineare Polyacetale, vorzugsweise Polyformale verwendet.

- 15 Als Comonomere für Trioxan sind besonders Verbindungen der Formel



- geeignet, in der (A)  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden  
20 sind und jeweils ein Wasserstoffatom, einen aliphatischen Alkylrest mit 1 - 6, vorzugsweise 1, 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest bedeuten und (a) x gleich 1, 2 oder 3 und y gleich Null ist oder (b) x gleich Null, y gleich 1, 2 oder 3 und z gleich 2 ist  
25 oder (c) x gleich Null, y gleich 1 und z gleich 3, 4, 5 oder 6 ist, oder (B)  $\text{R}^1$  einen Alkoxymethylrest mit 2 - 6, vorzugsweise 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatomen oder einen Phenoxy-methylrest bedeutet, wobei x gleich 1 und y gleich Null oder y und z gleich 1 ist und  $\text{R}^2$  die oben-  
30 genannte Bedeutung hat.

- Als cyclische Äther werden vor allem Epoxide z.B. Äthylenoxid, Propylenoxid, Styroloxid, Cyclohexenoxid, Oxacyclobutan und Phenylglycidyläther eingesetzt.  
35

Als cyclische Acetale eignen sich vor allem cyclische Formale von aliphatischen oder cycloaliphatischen  $\alpha, \omega$ -Diolen mit 2 bis 8, vorzugsweise 2, 3 oder 4 Kohlen-

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

- stoffatomen, deren Kohlenstoffkette in Abständen von 2 Kohlenstoffatomen durch ein Sauerstoffatom unterbrochen sein kann, z.B. Glykolformal (1,3-Dioxolan), Propandiolformal (1,3-Dioxan), Butandiolformal (1,3-Dioxepan), und Diglykolformal (1,3,6-Trioxocan) sowie 4-Chlormethyl-1,3-dioxolan und Hexandiolformal (1,3-Dioxonan). Auch ungesättigte Formale wie Butendiolformal (1,3-Dioxacyclohepten-5) kommen in Frage.
- 10 Als lineare Polyacetale eignen sich sowohl Homo- oder Copolymere der vorstehend definierten cyclischen Acetale als auch lineare Kondensate aus aliphatischen oder cycloaliphatischen  $\alpha, \omega$ -Diolen mit aliphatischen Aldehyden oder Thioaldehyden, vorzugsweise Formaldehyd.
- 15 Insbesondere werden Homopolymere linearer Formale von aliphatischen  $\alpha, \omega$ -Diolen mit 2-8, vorzugsweise 2-4 Kohlenstoffatomen verwendet, z.B. Poly(1,3-dioxolan), Poly-(1,3-dioxan) und Poly-(1,3-dioxepan).
- 20 Als zusätzliche Comonomere für Trioxan werden gegebenenfalls noch Verbindungen mit mehreren polymerisierbaren Gruppen im Molekül, z.B. Alkylglycidylformale, Polyglykoldiglycidylether, Alkandiol diglycidylether oder Bis(alkantriol)-triformale, verwendet, und zwar in einer
- 25 Menge von 0,05 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge. Derartige zusätzliche Comonomere sind beispielsweise in der DE-AS 2.101.817 beschrieben.
- 30 Die Werte für die reduzierte spezifische Viskosität (RSV-Werte) der erfindungsgemäß eingesetzten Polyoxymethylene und damit auch der daraus erhaltenen Fibriden liegen im allgemeinen zwischen 0,4 und 2,0 dl·g<sup>-1</sup>, vorzugsweise zwischen 0,6 und 1,20 dl·g<sup>-1</sup> (gemessen in
- 35 Butyrolacton, das 2 Gew.-% Diphenylamin enthält, bei 140°C in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml).

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED



- 6 - 7.

Die Kristallitschmelzpunkte der Polyoxymethylene liegen im Bereich von 140 - 180°C, vorzugsweise 150°C bis 170°C und ihre Dichten zwischen 1,38 und 1,45 g·ml<sup>-1</sup>, vorzugsweise 1,40 und 1,43 g·ml<sup>-1</sup> (gemessen nach DIN 53 479).

5

Verwendet man Polymere mit einem niedrigeren RSV-Wert als vorstehend angegeben, so entstehen zwar auch Fibride; sie werden allerdings relativ kurz und sind in zunehmenden Maße mit nichtfaserigen Anteilen vermennt.

10

Durch den RSV-Wert des Polymeren können somit die Faserlänge, der Schlankheit- und der Verästelungsgrad der Fibride gesteuert werden, so daß die bevorzugten Bereiche von dem Einsatzgebiet der Fibride abhängen. Bei höheren RSV-Werten als den obigen wächst die Gefahr des Entstehens von Plexusfäden oder von überwiegend zwei-dimensionalen, folienartigen Gebilden.

15

Die erfindungsgemäß verwendeten, vorzugsweise binären oder ternären Oxymethylen-Copolymeren werden in bekannter Weise durch Polymerisieren der Monomeren in Gegenwart kationisch wirksamer Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 0 und 100°C, vorzugsweise zwischen 50 und 90°C, hergestellt (vgl. z.B. US-Patentschrift 30 27 352). Als Katalysatoren werden hierbei beispielsweise Lewisäuren, z.B. Bortrifluorid und Antimonpentafluorid, und Komplexverbindungen von Lewisäuren, vorzugsweise Ätherate, z.B. Bortrifluoriddiethylätherat und Bortrifluorid-di-tert.-butyl-ätherat, verwendet. Ferner sind geeignet Protonensäuren, z.B. Perchlorsäure, sowie salzartige Verbindungen, z.B. Triphenylmethylhexafluorophosphat, Triethyloxoniumtetrafluoroborat oder Acetylperchlorat. Die Polymerisation kann in Masse, Suspension oder Lösung erfolgen. Zur Entfernung instabiler Anteile werden die Copolymeren zweckmäßigerweise einem thermischen oder hydrolytischen kontrollierten, partiellen Abbau bis zu primären Alkoholendgruppen unterworfen (vgl. US-Patentschriften 31 03 499 und 32 19 623).

25

30

35

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

Die erfindungsgemäß verwendeten Homopolymeren des Form-  
aldehyds oder des Trioxans werden ebenfalls in bekannter  
Weise durch katalytisches Polymerisieren des Monomeren  
hergestellt (vgl. z.B. US-Patentschriften 27 68 994  
5 und 2.989.505).

Die erfindungsgemäßen Fibride weisen eine unregelmäßige  
Länge auf, die zumeist bei etwa 0,1 bis 5 mm, vorzugs-  
weise 0,2 bis 2 mm liegt. Der Querschnitt ist ebenfalls  
10 unregelmäßig in Form und Größe; der scheinbare Durch-  
messer liegt überwiegend bei etwa 1 bis 200  $\mu\text{m}$ , vorzugs-  
weise 2 bis 50  $\mu\text{m}$ .

Da die erfindungsgemäßen Fibride stark verzweigt sind,  
15 besitzen sie auch eine hohe spezifische Oberfläche (nach  
BET mit Argon) von 50 bis 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise 70 bis  
110  $\text{m}^2/\text{g}$ , wobei die Proben vorher durch Gefriertrocknung  
getrocknet werden. Auch der Mahlgrad liegt dement-  
sprechend hoch und beträgt 30 bis 80° SR, vorzugsweise  
20 40 bis 70 °SR. Die Bestimmung des Mahlgrades erfolgt  
als Schopper-Riegler-Wert nach Merkblatt V/7/61 (Alte  
Fassung 107) des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker  
und Ingenieure (ausgegeben am 1. Juli 1961).

25 Als indirektes Maß für die Faserlängenverteilung dient  
weiterhin die Faserklassierung in dem Faserklassiergerät  
nach Brecht Holl. In diesem Gerät werden 2 g Fasern für  
10 min. mit Hilfe von Wasserstrahlen bei 0,5 bar Wasser-  
druck und einer pulsierenden Saugmembran (mit größt-  
30 möglichem Hub) nacheinander durch Siebe verschiedener  
Größe gespült. Angegeben wird der Rückstand auf den Sieben  
mit 1,2 mm, 0,4 mm und 0,12 mm Maschenweite sowie der  
Durchlauf in Prozent.

35 Die erfindungsgemäßen Polyoxymethylenfibride besitzen  
hydrophile Oberflächeneigenschaften und sind daher  
- zumeist auch ohne Netzmittel - in Wasser leicht dis-  
pergierbar. Daraus hergestellte Filter haben verbesserte

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

adsorptive Eigenschaften. In Sonderfällen kann es auch zweckmäßig sein, durch Zusatz von geeigneten Hydrophobierungsmitteln hydrophobe Oberflächeneigenschaften zu erzeugen.

5

Aufgrund ihrer verzweigten Morphologie lassen sich die erfindungsgemäßen Fibride sehr gut in bekannter Weise, etwa wie in der DE-PS 1.290.040 beschrieben, zu Papier verarbeiten. Die Festigkeitseigenschaften dieser reinen Polyoxymethylen-Papiere (Reißfestigkeit, initiale Naßfestigkeit, Oberflächenfestigkeit, Z-Reißfestigkeit, Falzzahl) liegen dabei über denen von entsprechenden Papieren gemäß Stand der Technik. So beträgt die Reißfestigkeit der aus den erfindungsgemäßen Fibriden auf einem Rapid-Köthen Blattbildungsgerät hergestellten Papierblätter 2 bis 25 N/mm<sup>2</sup>, vorzugsweise 4 bis 20 N/mm<sup>2</sup> und insbesondere 7 bis 17 N/mm<sup>2</sup>, gemessen mit dem Instron-Prüfgerät bei einem Gewicht der Blätter von 160 g/m<sup>2</sup>, einer Probenbreite von 15 mm, einer Dehnungsgeschwindigkeit von 10 mm/Min und einer Meßlänge von 100 mm. Die Messungen werden bei 23 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 50 % durchgeführt.

Auch in Mischung mit anderen Faserstoffen, wie Zellstoff, Cellulosefasern und Kunstfasern lassen sich ausgezeichnete Papiere herstellen, die in üblicher Weise geglättet, gestrichen, kaschiert und bedruckt werden können. Auch die Festigkeitseigenschaften dieser Mischpapiere sind wesentlich höher als die vergleichbarer Papiere aus bekannten Polyoxymethylenfibriden.

Die erfindungsgemäßen POM-Fibride können beispielsweise für Tapeten, Filter, Etiketten, Diagrammpapiere und andere Spezialpapiere etc. eingesetzt werden. Auch auf Kartonmaschinen sind die Polyoxymethylenfibride verarbeitbar, wobei die resultierenden Pappen eine ausgezeichnete Resistenz gegen Wasser haben. Ferner sind die erfindungsgemäßen Polyoxymethylenfibride in Non-Wovens einsetzbar und können als Verdickungsmittel in Kaltbitumen, in Farben, Putzen, Kleb-

stoffen, Dichtungsmassen und Beschichtmaterialien auf Basis ungesättigter Polyester, Epoxidharzen, Bitumenpasten und PVC-Plastisolen verwendet werden.

- 5 Bei dem erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren für die Fibrade wird die bekannte Flash-Verdampfung einer überhitzten und unter Druck stehenden Lösung des Polymeren in eine Zone niedrigen Druckes durchgeführt, wie sie beispielsweise in der BE-PS 568.524 beschrieben ist.
- 10 Hierzu stellt man zunächst eine vorzugsweise homogene Lösung des Polymeren her, wobei man je nach Herstellungsverfahren von trockenem oder lösungsmittelfeuchtem Pulver bzw. Granulat ausgehen kann und das Polymere
- 15 mit dem Lösungsmittel vermischt und beispielsweise in Druckautoklaven unter Rührung z.B. durch Dampfmantheizung oder durch Einblasen von Dampf erhitzt. Falls die Polyoxymethylene bei der Polymerisation bzw. dem
- 20 sich daran anschließenden Stabilisierungs- und Aufarbeitungsverfahren als Lösung oder Suspension in einer Alkohol/Wasser-Mischung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung anfallen, so kann diese auch direkt für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden:
- 25 Erfindungsgemäß wird - wie bereits offenbart - als Lösungsmittel eine Mischung von 50 - 95 Gew.-% eines niederen Alkohols mit 1 - 4 C-Atomen und 5 - 50 Gew.-% Wasser, jeweils bezogen auf das gesamte Lösungsmittelgemisch, eingesetzt. Als niedere Alkohole kommen hierfür
- 30 beispielsweise Methanol, Äthanol, Isopropanol, n-Propanol, n-Butanol, i-Butanol oder t-Butanol oder Gemische dieser Alkohole in Frage. Bei Verwendung von höheren Alkoholen mit mehr als 4 C-Atomen, beispielsweise n-Hexanol
- 35 entstehen zwar auch Fibrade, jedoch ist dann die erforderliche Temperatur zur Herstellung der Lösung relativ hoch. Bevorzugt werden Methanol und Isopropanol eingesetzt.

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

Das Mischungsverhältnis von Alkohol und Wasser ist für die Fibriderstellung von wesentlicher Bedeutung. Verwendet man z.B. weniger als 50 Gew.-% des niederen Alkohols und mehr als 50 Gew.-% Wasser, so entstehen leicht Plexusfäden. Diese Grenze zwischen der Entstehung von Fibriden und Plexusfäden ist allerdings nicht scharf und läßt sich noch in gewissem Umfange durch die Wahl der Temperatur und der Konzentration der Lösung, durch die Wahl des Molekulargewichtes und der Dimensionierung der Düse sowie der Höhe des Druckes in der Entspannungszone beeinflussen. Mit steigender Temperatur, sinkender Polymer-Konzentration und sinkendem Molekulargewicht sowie mit steigendem Verhältnis von Länge/Durchmesser der Düse und sinkendem Druck in der Entspannungszone verschiebt sich diese Grenze etwas zur wasserreicheren Seite. Verwendet man mehr als 95 % des niederen Alkohols und weniger als 5 % Wasser, so wird die erforderliche Lösetemperatur zumeist unwirtschaftlich hoch. Bevorzugt wird eine Mischung aus 45-10 Gew.-% Wasser und 55-90 Gew.-% niederer Alkohol.

Die Konzentration des Polymeren in dem Lösungsmittelgemisch beträgt in der Regel zwischen 10 und 300 g pro Liter Lösung, vorzugsweise zwischen 50 und 200 g pro Liter. Geringere Konzentrationen sind in der Regel unwirtschaftlich, da sie einen hohen Lösungsmittelumlauf erfordern; höhere Konzentrationen beinhalten häufig die Gefahr der Bildung von Plexusfäden. Die obere Grenze der Polymerkonzentration hängt dabei in gewissem Umfang vom Molekulargewicht ab; je niedriger das Molekulargewicht, umso höher die zulässige Konzentration.

Die Temperatur der Lösung des Polyoxymethylens hängt vom Molekulargewicht des Polymeren, der Art und Menge des Comonomeren und von der Lösungsmittelzusammensetzung ab.

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

Als untere Temperaturgrenze ist - soweit homogene  
Lösungen zum Einsatz kommen - die erforderliche Löse-  
temperatur anzusehen, während die obere Temperaturgrenze  
im wesentlichen nur durch wirtschaftliche Überlegungen  
5 begrenzt wird. Die Lösetemperatur ist für viele Bei-  
spiele bekannt und kann andernfalls leicht vom Fachmann  
aus bekannten Daten interpoliert oder experimentell  
ermittelt werden. In jedem Fall muß die Temperaturunter-  
grenze so liegen, daß bei den gewählten Druckbedingungen  
10 in der Entspannungszone eine für die Fibriddbildung  
ausreichende Verdampfung erfolgt. Das ist in der Regel  
der Fall, wenn sie etwa 30°C oberhalb des Siedepunktes  
bei Normaldruck ist und gleichzeitig die Erstarrungs-  
temperatur des Polymeren erreicht wird. Für die bevor-  
15 zugten Alkohole in ihren bevorzugten Mischungsverhält-  
nissen liegt der bevorzugte Temperaturbereich zwischen  
150 und 180°C.

Die Lösung steht in der Regel unter dem Eigendampfdruck  
20 des Lösungsmittelgemisches bei dieser Temperatur, jedoch  
kann er durch Inertgasdruck oder durch eine Pumpe be-  
trächtlich erhöht werden. Im allgemeinen beträgt er  
zwischen 15 und 60 Bar, vorzugsweise zwischen 15 und 30  
Bar.

25 Die Lösung kann neben den Polymeren noch Hilfsstoffe  
aus der Polymerisation enthalten, z.B. Zersetzungsprodukte  
der Katalysatoren für die kationische Polymerisation,  
die in der GB-PS 11 46 649, in den DE-OSen 15 95 705  
30 und 15 95 668 sowie in den DE-ASen 1 199 504 und  
1 175 882 beschrieben sind, oder basisch reagierende  
Verbindungen zur Entfernung instabiler Anteile bis zur  
primären Alkoholendgruppe (z.B. niedere tertiäre ali-  
phatische Amine wie Triäthyl- oder Triäthanolamin oder  
35 eines sekundären Alkaliphosphats wie Dinatriumhydrogen-  
phosphat (vgl. US-PSen 31 74 948, 32 19 623 und 36 66 714)  
sowie die entstehenden Umsetzungsprodukte, z.B. Methylal,  
Trioxan, Tetroxan, Ameisensäure und Methylformiat.

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED  
10-11-70

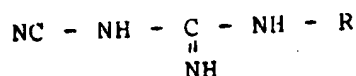
- Ferner kann die Polymerisatlösung die verschiedensten bekannten Zusatzstoffe enthalten. Als solche kommen beispielsweise die üblichen Nukleierungsmittel in Betracht, welche die Kristallisation beschleunigen und mit deren Hilfe die Morphologie der Fibride beeinflusst werden kann, wie z.B. verzweigte oder vernetzte Polyoxymethylene, Talkum oder Bornitrid (vgl. DE-PS 2.101.817, DE-OS 1 940 132).
- Weiterhin sind hier die bekannten Stabilisatoren gegen den Einfluß von Wärme, Sauerstoff und/oder Licht zu nennen, wie sie etwa in der DE-OS 2.043.498 beschrieben sind. Insbesondere eignen sich hierzu Bisphenolverbindungen, Erdalkalisalze von Carbonsäuren sowie Guanidinverbindungen. Als Bisphenolverbindungen werden hauptsächlich Ester von ein- oder zweifach mit einem, 1 - 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylrest kernsubstituierten einbasigen 4-Hydroxyphenylalkansäuren, die 7 - 13, vorzugsweise 7, 8 oder 9 Kohlenstoffatome enthalten, mit aliphatischen zwei-, drei- oder vierwertigen Alkoholen, die 2-6, vorzugsweise 2, 3 oder 4 Kohlenstoffatome enthalten, verwendet, z.B. Ester der 4-(3-Tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl)-pentansäure, 8-(3-Methyl-5-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionsäure, (3,5-Ditert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-essigsäure, 8-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure oder (3,5-Di-isopropyl-4-hydroxyphenyl)-essigsäure mit Äthylenglykol, Propandiol-(1,2), Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4), Hexandiol-(1,6), 1,1,1-Trimethyloläthan oder Pentaerythrit.
- Als Erdalkalisalze von Carbonsäuren finden insbesondere Erdalkalisalze von aliphatischen, vorzugsweise hydroxylgruppenhaltigen, ein-, zwei- oder dreibasigen Carbonsäuren mit 2 - 20, vorzugsweise 3 - 9 Kohlenstoffatomen Einsatz, z.B. die Calcium- oder Magnesiumsalze der Stearinsäure, Rizinolsäure, Milchsäure, Mandelsäure, Äpfelsäure oder Zitronensäure.

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

- 18 - NY.

Als Guanidinverbindungen kommen Verbindungen der Formel



5

in Betracht, in der R ein Wasserstoffatom, eine Cyano-  
gruppe oder einen Alkylrest mit 1 - 6 Kohlenstoffatomen  
bedeutet, z.B. Cyanoguanidin, N-Cyano-N'-methyl-  
10 guanidin, N-Cyano-N'-äthylguanidin, N-Cyano-N'-iso-  
propylguanidin, N-Cyano-N'-tert.-butylguanidin oder  
N,N'-Dicyanoguanidin. Die Guanidinverbindung wird ge-  
gebenenfalls in einer Menge von 0,01 - 1, vorzugsweise  
0,02 - 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht einge-  
15 setzt.

Ferner kann die Lösung auch noch andere Zusatzstoffe wie  
bekannte Antistatika, Flammschutzmittel oder Gleit- bzw.  
Schmiermittel etc. enthalten.

20

Gefüllte Fibride sind erfindungsgemäß erhältlich, indem  
mineralische Füllstoffe in der Polymerlösung gleich-  
mäßig suspendiert werden und dann, wie beschrieben, verfahren  
wird. Geeignete Pigmente sind dabei Titandioxid,  
25 Calciumcarbonat, Talkum, Wollastonit, Dolomit, Silizium-  
dioxid etc.

Gefärbte Polyoxymethylenfibride kann man dadurch er-  
halten, daß man Farbstoffe in der Polymerlösung löst  
oder dispergiert. Für manche Anwendungen ist auch der  
30 Zusatz von optischen Aufhellern interessant.

Zur Verbesserung der Dispergierbarkeit der Polyoxy-  
methylenfibride können der Lösung auch oberflächen-  
35 aktive Mittel wie oxäthylierte Alkohole, Carbonsäuren  
oder Amine, Alkansulfonate oder hydroxylgruppentragende  
Polymere wie Polyvinylalkohol oder Carboxymethylzellulose  
zugemischt werden.

130023/0170



Die Polymerlösung wird dann durch eine oder mehrere  
Düsen gedrückt, deren Gestaltung (Größe, Form und Länge)  
zwar die Abmessungen der entstehenden Fibrille beeinflussen  
und die aufgegebenen Konzentrationsgrenzen des Lösungs-  
mittelgemisches etwas verändern kann, die  
jedoch nicht erfindungswesentlich ist. Geeignete Düsen  
sind beispielsweise in der BE-PS 568.524 beschrieben.  
Erwähnt seien hier einfache Düsen mit einem Durch-  
messer von beispielsweise 0,5 - 5 mm, und 0,1  
bis 1000 cm Länge, konische Düsen mit  
vergleichbarem Ringspalt, sowie Zweistoffdüsen, wobei  
als Treibmedium Inertgase wie Stickstoff, Wasserdampf  
etc. oder Flüssigkeiten, z.B. überhitztes Wasser, ver-  
wendet werden kann.

Durch die Düse gelangt die Polymerlösung in eine Zone  
niedrigen Druckes, in der das Lösungsmittel ganz oder  
teilweise spontan verdampft. Es ist dabei auch möglich,  
die Lösung vor dem Austritt aus der Düse einer ge-  
steuerten Druckentspannung zu unterwerfen, in dem man  
sie beispielsweise eine Kammer oder ein Rohr passieren  
läßt, das einen größeren Durchmesser als die Düsen-  
austrittsöffnung hat. Eventuell vorhandene Reste des  
niederen Alkohols können beispielsweise durch Wasserdampf  
entfernt werden. In der Regel ist die Zone niederen  
Druckes ein geschlossener Behälter, aus dem mit einer  
Pumpe die Lösungsmitteldämpfe abgezogen werden. Diese  
können nach Kondensation wieder in den Prozeß zurück-  
geführt werden. Der Druck in der Zone niedrigen Druckes  
beträgt zwischen 0,02 Bar und 2,0 Bar, vorzugsweise  
zwischen 0,1 und 1 Bar.

Die Fibride werden anschließend mit bekannten mechanischen Methoden z.B. durch Absaugen, Zentrifugieren usw. von Großteil des nicht verdampften Lösungsmittels befreit, falls erforderlich mit Wasser gewaschen und dann entweder in feuchter Form den Anwendungen zugeführt oder mechanisch aufgelockert zu einer Dichte von 10 bis 200 g/l, vorzugsweise 30 bis 100 g/l und anschließend im heißen Gasstrom getrocknet.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es, daß die Fibride direkt bei der Verdüsung entstehen und dadurch das umständliche und energieaufwendige Zweistufenverfahren, bestehend aus Herstellung unendlich langer Plexusfäden und nachträglicher Zerkleinerung, vermieden wird. Da die Plexusfäden eine hohe Dehnbarkeit haben, läßt sich die mechanische Zerkleinerung nur mit hohem Energieaufwand durchführen.

Dieser verfahrensmäßige Vorteil sowie die Vorteile der erfindungsgemäßen Polyoxymethylenfibriden waren nicht vorhersehbar und sind daher als überraschend anzusehen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

130023/0170

ORIGINAL UNRECHT

Beispiel 1

In einem Druckbehälter, der ein Volumen von 70 l hat und mit einem fünfblättrigen Mehrstufen-Impuls-Gegenstrom-Rührer versehen ist, werden 2 kg Copolymeres aus 98 Gew.-% Trioxan und 2 Gew.-% Äthylenoxid, das einen RSV-Wert von 0,82 dl/g hat und 20 ml Triäthylamin in einem Gemisch aus 13 l Methanol und 7 l Wasser bei 160 °C unter Rührung aufgelöst. Mit Hilfe von Stickstoff wird ein Gesamtdruck von 30 Bar eingestellt. Nach Öffnung des Bodenventils fließt die Lösung durch eine Lochdüse von 1 mm Durchmesser und einer Länge von ca. 0,5 mm in den Gasraum eines geschlossenen Auffangbehälters mit 200 l Fassungsvermögen, der mit 40 l Wasser gefüllt ist und in dem eine Vakuumpumpe für einen Druck von 0,8 Bar sorgt. Nach Beendigung der Verdüsung wurde durch Überstreichen mit Wasserdampf und unter Beibehaltung des Druckes von 0,8 Bar 30 min. lang Methanol abgetrieben. Die entstehenden Fibridsuspension wurde durch eine Bodenklappe entnommen und auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 % zentrifugiert.

Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche der erhaltenen Fibride wurde eine Probe gefriergetrocknet und mittels BET-Methode mit Ar<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gemessen. Die spezifische Oberfläche betrug 73 m<sup>2</sup>/g, der Mahlgrad 50 °SR.

Bei der vorher beschriebenen Faserklassierung wurden folgende Fraktionen bestimmt:

Rückstand	1,2 mm :	0 %
Rückstand	0,4 mm :	17 %
Rückstand	0,12 mm:	54 %
Durchlauf	0,12 mm:	29 %

Mit diesen Fibriden werden auf einem Rapid-Köthen-Blattbildungsgerät Papierblätter von 160 g/m<sup>2</sup> herge-

- 17 - 18.

stellt. An diesen Blättern wurde eine Reißfestigkeit von  $14,3 \text{ N/mm}^2$  gemessen.

### Vergleichsversuch 1

5

Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden 2 kg des gleichen Copolymeren in 20 l Methyläthylketon unter gleichen Temperatur- und Druckbedingungen gelöst und durch die gleiche Düse in den gleichen Behälter verdüst, wobei ebenfalls ein Druck von 0,8 Bar aufrechterhalten wurde. Das entstandene Produkt bestand ausschließlich aus kontinuierlichen Plexusfäden, die in dieser Form nicht zur Papierherstellung geeignet waren. Daher wurde eine Probe mittels eines Scheibenrefiner in 6 Durchgängen zerkleinert. An den so hergestellten Fibrillen wurden folgende Werte gefunden.

Spez. Oberfläche	:	$39 \text{ m}^2/\text{g}$
Mahlgrad	:	$27^\circ \text{SR}$
Faserklassierung:		
Rückstand 1,2 mm	:	3 %
Rückstand 0,4 mm	:	4 %
Rückstand 0,12 mm	:	26 %
Durchlauf 0,12 mm	:	67 %
Reißfestigkeit des Blattes ( $160 \text{ g/m}^2$ )	:	$0,37 \text{ N/mm}^2$

20

Auch bei Reduzierung der Polymerkonzentration auf  $0,01 \text{ kg/l}$  entstanden für die Papierherstellung ungeeignete Plexusfäden.

25

### Vergleichsversuch 2

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren. Die Lösungsmittelzusammensetzung betrug jedoch 5 l Methanol und 15 l Wasser. Es entstanden ausschließlich Plexusfäden, die in dieser Form nicht für die Papierherstellung geeignet waren.

30

130023/0170

ORIGINAL INSPECTED

Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren. Der RSV-Wert des verwendeten Polymeren lag jedoch bei 1,0 dl/g und die Lösungsmittelzusammensetzung betrug 15 l Methanol und 5 l Wasser. An den erhaltenen Fibrillen wurden folgende Werte gemessen:

	Spez. Oberfläche	:	98 m <sup>2</sup> /g
	Mahlgrad	:	61°SR
	Faserklassierung:		
10	Rückstand 1,2 mm	:	0 %
	Rückstand 0,4 mm	:	5 %
	Rückstand 0,12 mm	:	55 %
	Durchlauf 0,12 mm	:	40 %
	Papierreißfestigkeit	:	13,2 N/mm <sup>2</sup>

15

Beispiel 3

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, statt Methanol wurde Isopropanol verwendet. An den erhaltenen Fibrillen wurden folgende Werte gemessen:

20	Spez. Oberfläche	:	108 m <sup>2</sup> /g
	Mahlgrad	:	68°SR
	Faserklassierung	:	
	Rückstand 1,2 mm	:	6 %
25	Rückstand 0,4 mm	:	4 %
	Rückstand 0,12 mm	:	24 %
	Durchlauf 0,12 mm	:	66 %
	Papierreißfestigkeit	:	11,7 N/mm <sup>2</sup>

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**